

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/16680 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: D01D 5/247, 5/00 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09236
- (22) Internationales Anmeldedatum: 10. August 2001 (10.08.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 40 897.4 18. August 2000 (18.08.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEINRICH, Lothar [DE/DE]; Am Roggenkamp 198, 48165 Münster (DE). GREINER, Andreas [DE/DE]; Markthöhe 7, 35043 Marburg (DE). WENDORFF, Joachim H. [DE/DE]; Buchenrotsweg 21, 35043 Marburg (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).
- Veröffentlicht:
- mit internationalem Recherchenbericht
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
 - insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF POLYMER FIBRES HAVING NANOSCALE MORPHOLOGIES

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON POLYMERFASERN MIT NANOSKALIGEN MORPHOLOGIEN

(57) Abstract: The invention relates to porous fibres made of polymer materials, having a diameter measuring between 20 and 4000 nm, and pores in the form of channels extending at least to the fibre core and/or through the fibre. The method for the production of said porous fibres is characterised in that a solution containing 5 to 20 wt. % of at least one polymer in an organic solvent is electrospun in an electric field of more than 10⁵V/m. The resulting fibre has a diameter measuring between 20 and 4000 nm, and pores in the form of channels extending at least to the fibre core and/or through the fibre. The porous fibres can be used as carriers for catalysts, as adsorption or absorption agents, or as biomaterial. Said fibres can also be chemically modified or functionalised, or used as templates for producing highly porous solid bodies.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft poröse Fasern aus polymeren Materialien, wobei die Fasern einen Durchmesser von 20 bis 4000 nm und Poren in Form von mindestens bis zum Faserkern reichenden und/oder durch die Faser reichenden Kanälen aufweisen. Das Verfahren zur Herstellung der porösen Fasern ist dadurch gekennzeichnet, dass eine 5 bis 20 Gew.-%-Lösung mindestens eines Polymeren in einem organischen Lösungsmittel mittels Elektrosponning bei einem elektrischen Feld über 10⁵V/m versponnen wird, wobei die resultierende Faser einen Durchmesser von 20 bis 4000 nm und Poren in Form von mindestens bis zum Faserkern reichenden und/oder durch die Faser reichenden Kanälen aufweist. Die porösen Fasern können als Träger für Katalysatoren, als Ad- oder Absorptionsmittel oder Biomaterial verwendet sowie chemisch modifiziert oder funktionalisiert oder als Template zur Herstellung von hochporösen Festkörpern eingesetzt werden.

WO 02/16680 A1

03/36307

Herstellung von Polymerfasern mit nanoskaligen Morphologien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen polymeren Fasern mit Morphologien und Texturen, insbesondere mit offenen porösen Strukturen, sowie deren Modifizierung und Verwendung.

Aufgrund des hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses und der Abweichungen von typischen Ordnungsstrukturen in makroskopischen Systemen weisen nanoskalige Materialien besondere physikalische und chemische Eigenschaften auf, so beispielsweise beschrieben in Gleitner, H.; „*Nanostructured Materials*“, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. 10, p. 561 ff. Hierzu gehören kurzreichenden magnetische Eigenschaften metallischer oder oxidischer Materialien, leichtes feldinduziertes Tunneln von Elektronen aus Filamentspitzen oder durch nanoskalige Mikrodomänen hervorgerufene, besonderes vorteilhafte Biokompatibilitätseigenschaften. Aufgrund dieser gegenüber makroskopischen Materialien veränderten Eigenschaftsprofile konnten inzwischen technologische Neuentwicklungen in der Mikroelektronik, Display-Technologie, Oberflächentechnik, bei Herstellung von Katalysatoren und in der Medizintechnik, insbesondere als Trägermaterialien für Zell- und Gewebekulturen, erzielt werden.

20

Fasermaterialien mit Filamentdurchmessern, die kleiner sind 300 nm und durchaus Abmessungen von einigen 10 nm erreichen, eignen sich im Falle elektrischer Leitfähigkeit als Feldelektronenemissionselektroden gemäß WO 98/1588. Auch in Halbleitersystemen, beschrieben in US 5 627 140, bieten sie technologische Vorteile, ebenso als Katalysatorsysteme mit verbesserten Aktivitätsprofilen, dargelegt in WO 98/26871. Derartige Fasern lassen sich chemisch modifizieren und mit chemischen Funktionen versehen, beispielsweise durch chemisches Ätzen oder durch Plasmabehandlung, zu Geweben verarbeiten oder zu filzähnlichen Materialien verdichten. Sie können sowohl in ungeordneter Form als auch gerichtet oder geordnet als Gewebe, Gestricke, Gewirke oder in anderer verdichteter Anordnung in makroskopische Werkstoffsysteme eingearbeitet werden, um die mechanischen oder andere physikalische Eigenschaften der Werkstoffe zu verbessern.

30

Fasern mit Durchmessern kleiner als 3000 nm lassen sich gemäß WO 00/22207 mit Hilfe von sich entspannenden Druckgasen aus speziellen Düsen herstellen. Stand der Technik sind auch elektrostatische Spinnverfahren, beschrieben in DE 100 23 456.9. In GB 2 142 870 wird beispielsweise ein solches Verfahren beschrieben, das zur Herstellung von gewebten
5 Gefäßimplantaten dient.

Nanofasern lassen sich als Template für Coatings verwenden, die beispielsweise aus Lösungen oder durch Aufdampfen auf die Fasern aufgebracht werden. Auf diese Weise lassen sich sowohl polymere, keramische, oxidische, glasartige oder auch metallische Materialien als geschlossene
10 Schichten auf den Fasern abscheiden. Durch Herauslösen, Verdampfen, Schmelzen oder Pyrolyse der inneren, polymeren Templatefaser sind auf diese Weise Röhrchen unterschiedlichster Werkstoffe erhältlich, deren innere Durchmesser von 10 nm bis zu einigen μm je nach Filamentdurchmesser einstellbar sind, und deren Wandstärken je nach Coating-Bedingungen im nm- oder μm -Bereich liegen. Die Herstellung derartiger Nano- oder Mesoröhrchen ist
15 beschrieben in DE 10 23 456.9.

Für bestimmte Anwendungen von nanoskaligen Fasern erscheint es zweckmäßig, eine große Oberfläche durch poröse Materialien zu erzeugen. So lassen sich gemäß WO 97/43473 Fasern mit einem porösen Coating versehen. Nach einer anschließenden Pyrolysebehandlung stehen
20 Fasern mit hoher Porosität zur Verfügung, die beispielsweise für katalytische Verwendungen vorteilhaft sind.

Die oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von porösen nano- und mesoskaligen Fasern erfordern mehrere Prozessschritte und sind zeit- und kostenaufwendig. Weiterhin bieten poröse
25 Fasermaterialien gegenüber geschlossenen, massiven Fasern zusätzliche technische Vorteile, da sie eine deutlich höhere Oberfläche aufweisen. Nanoröhren besitzen zwar eine sehr große Oberfläche, sind aber aufgrund des Pyrolyseschrittes in der Herstellung recht aufwendig.

EP 0 047 795 beschreibt polymere Fasern, die einen massiven Kern und eine poröse, schaumartige Ummantelung des Kerns aufweisen. Der Faserkern soll eine hohe mechanische
30 Stabilität besitzen, wobei der poröse Mantel eine hohe Oberfläche aufweist. Bei sehr

oberflächenaktiven Anwendungen wie z. B. Filtrationen reicht die nach EP 0 047 795 erzeugte poröse Struktur in vielen Fällen nicht aus.

5 Daher lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, nano- und mesoskalige polymere Fasern mit einer sehr großen Oberfläche durch ein einfaches Verfahren zugänglich zu machen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher poröse Fasern aus polymeren Materialien, wobei die Fasern einen Durchmesser von 20 bis 4000 nm und Poren in Form von mindestens bis zum Faserkern reichenden und/oder durch die Faser reichenden Kanälen aufweisen.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von porösen Fasern aus polymeren Materialien, wobei eine 3 bis 20 Gew.-%-Lösung eines Polymeren in einem leicht verdampfbaren organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch mittels Elektrosponning bei einem elektrischen Feld über 10^5 V/m versponnen wird, wobei die resultierende Faser einen

15 Durchmesser von 20 bis 4000 nm und Poren in Form von mindestens bis zum Faserkern reichenden und/oder durch die Faser reichenden Kanälen aufweist.

20

Elektrospinnverfahren sind z. B. bei Fong, H.; Reneker, D.H.; *J. Polym. Sci.*, Part B, 37 (1999), 3488 und in DE 100 23 456.9 beschrieben.

Es haben sich Feldstärken von 20 bis 50 kV, bevorzugt 30 bis 50 kV, sowie lineare Spinnengeschwindigkeiten (Austrittsgeschwindigkeit an der Düse) von 5 bis 20 m/s, bevorzugt 0,8 bis 15 m/s bewährt.

25 Erfindungsgemäße poröse Faserstrukturen enthalten als polymeres Material Polymerblends oder Copolymere, bevorzugt Polymere wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polysulfon, Polylactide, Polycarbonat, Polyvinylcarbazol, Polyurethane, Polymethacrylate, PVC, Polyamide, Polyacrylate, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polysaccharide und/oder lösliche Cellulosepolymere, wie z. B. Celluloseacetat.

30

Diese Polymere können einzeln oder in Form ihrer Blends eingesetzt werden. In einer

besonderen Ausführungsform der Erfindung wird mindestens ein wasserlösliches und mindestens ein wasserunlösliches Polymer eingesetzt.

Wird ein Blend aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Polymeren eingesetzt, so kann das
5 Massenverhältnis jeweils zwischen 1 : 5 bis 5 : 1, bevorzugt 1 : 1 betragen.

In Verfahren nach der Erfindung werden 3-20 Gew.-%, bevorzugt 3-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3-6 Gew.-% mindestens eines Polymeren in einem organischen Lösungsmittel gelöst und mittels Elektrosinning zu einer porösen Faser versponnen. Die erfindungsgemäßen Fasern
10 weisen Durchmesser von 20 bis 1500 nm, bevorzugt 20 bis 1000, besonders bevorzugt 20 bis 500, ganz besonders bevorzugt 20 bis 100 nm auf.

Als leicht verdampfbares organisches Lösemittel können Dimethylether, Dichlormethan, Chloroform, Ethylenglykoldimethylether, Ethylglykolisopropylether, Ethylacetat, Aceton
15 eingesetzt werden oder Gemische derselben, gegebenenfalls ergänzt um weitere Lösemittel. Der Verdampfungsschritt kann bei Normaldruck oder auch im Vakuum erfolgen. Gegebenenfalls ist der Druck den Siedepunkten der Lösemittel anzupassen.

Es ist zweckmässig, Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische im Verfahren einzusetzen, die
20 für das betreffende Polymer/Polymer-Blend ein Theta-Lösungsmittel darstellt. Der Thetazustand der Polymerlösungen kann auch während des Elektrosinning-Prozeß durchlaufen werden. Dies ist z. B. während des Verdampfungsschritts des Lösungsmittels der Fall.

Zu Polymerlösungen im Theta-Zustand sei verwiesen auf Elias, H. G., in Polymer Handbook,
25 III. Ed., John Wiley & Sons, 1989; Abschnitt VII.

Diese Lösungen werden mittels Elektrosinning versponnen. Typischerweise wird eine Polymerlösung kontinuierlich mit einer Pumpe in Spindüsen oder labormäßig in eine Spritzenkanüle gefördert, deren Durchmesser bei der zur Verfügung stehenden Apparatur
30 maximal 0,5 mm beträgt. Die Feldstärken zwischen Kanüle und Gegenelektrode betragen z. B. 2×10^5 V/m, der Abstand kann 200 mm erreichen. Es entstanden gleichförmige Fasern mit

Durchmessern von 20 bis 4000 nm, wie sie in Fig. 1 als rasterelektronenmikroskopische Aufnahme erkennbar sind. Instabilitäten können auch zu unregelmäßigen Verdickungen bei den Spinnfäden führen. Die überraschenderweise regelmäßige Morphologie, die durch offene Poren gekennzeichnet ist, wird durch die Vergrößerungen gemäß Fig. 2 bis 5 deutlich. Die Herstellung der porösen, polymeren Nano- und Mesofäden wird anhand der Beispiele verdeutlicht.

Ein Merkmal für die hohe Oberfläche der erfindungsgemäßen porösen Fasern ist die Oberfläche, die über 100 m²/g, bevorzugt über 300 m²/g, insbesondere über 600 m²/g, ganz besonders bevorzugt über 700 m²/g beträgt. Diese Oberflächen lassen sich anhand der Abmessungen, wie sie sich aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ergeben, berechnen oder durch Stickstoffadsorption nach dem BET-Verfahren messen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten porösen Fasern lassen sich zu Geweben, Gestriken und geformtem sowie strukturiertem Preßgut verarbeiten, naßchemisch und plasmachemisch modifizieren oder durch Tränken und anschließendes Trocknen mit Materialien unterschiedlicher Zielsetzungen, beispielsweise pharmazeutische Wirkstoffe oder katalytische Precursor, beladen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen porösen Fasern als Ad- oder Absorptionsmittel, im biologischen Bereich (Biomaterial) sowie als Template zur Herstellung von hochporösen Festkörpern (z. B. Keramiken durch Abformen und Herausbrennen der polymeren Templates) verwendet werden.

Es ist weiterhin möglich, die porösen Fasern gemäß der Erfindung einer Oberflächenmodifizierung durch ein Niedertemperaturplasma oder chemische Reagenzien, wie zum Beispiel wäßriger Natronlauge, anorganischen Säuren, Säureanhydriden oder -halogeniden oder auch je nach Oberflächenfunktionalität mit Silanen, Isocyanaten, organischen Säurehalogeniden oder -anhydriden, Alkoholen, Aldehyden oder auch Alkylierungschemikalien einschließlich der entsprechenden Katalysatoren, zu unterziehen. Durch die Oberflächenmodifizierung können die porösen Fasern eine hydrophilere oder hydrophobere Oberfläche erhalten, was bei der Verwendung im biologischen oder biomedizinischen Bereich vorteilhaft ist.

Erfindungsgemäße poröse Fasern können als verstärkende Composite-Komponenten in polymeren Werkstoffen, als Filtermaterialien, als Träger für Katalysatoren z. B. nach Belegung der Poren mit Nickel als Hydrierkatalysator oder pharmazeutisch wirksame Agenzien, als Gerüstmaterial für Zell- und Gewebekulturen und für die verschiedensten Arten von Implantaten, bei denen beispielsweise die Osseointegration oder die Vaskularisierung strukturell verwendet werden. So lassen sich Epithelzellen ohne weiteres auf porösem Polystyrolfasern kultivieren. Ebenso gelingt es, Osteoblasten auf poröse Polylactid-Trägern aufzubringen und ein Zellgewebe unter Differenzierung zu züchten.

Ein weiterer überraschender Effekt ist die durch optische Doppelbrechung erkennbare Anisotropie dieser erfindungsgemäßen porösen Fasern. Sie sind daher im besonderen Maße als Verstärkungskomponente in Faserverbundwerkstoffen geeignet, wobei die große innere Oberfläche insbesondere nach geeigneter Oberflächenmodifizierung für eine wirksame Bindung und Festigkeit der Polymermatrix sorgt.

15

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung werden ternäre Gemische aus zwei Polymeren und einem leicht verdampfbaren Lösemittel oder Lösemittelgemisch versponnen, wobei eine der Polymerkomponenten wasserlöslich ist, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polysaccharide oder Methylcellulose. Diese ternären Lösungen wurden in der gleichen Weise elektrostatisch versponnen wie die oben ausgeführten binären Gemische. Hierbei entstanden Nano- und Mesofasern, die jedoch keine poröse Morphologie zeigten. Eine nicht poröse Struktur der Faser wird mit üblichen Elektrospinning-Verfahren erhalten. Zweckmässig wird dabei mit Polymer-Lösungen gearbeitet, die weitab vom Theta-Zustand liegen und diesen auch nicht während des Spinning-Prozeß durchlaufen.

25

Erst nach einer Wasserbehandlung bei erhöhten Temperaturen, die zum Herauslösen der wasserlöslichen Polymerkomponente führte, zeigten die Fasermaterialien eine poröse Morphologie, mit mindestens bis zum Faserkern reichenden und/oder durch die Faser reichenden Poren in Form von Kanälen, siehe rasterelektronische Untersuchungen in (Fig. 6).

30

Auch dieses Fasermaterial kann zu Geweben, Gestricken und geformten sowie strukturierten

Preßkörpern verarbeitet, oberflächlich modifiziert sowie funktionalisiert und den oben aufgeführten Verwendungen zugeführt werden.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die erfindungsgemäße Herstellung von ultradünnen,
5 zylindrischen, porösen Fasern näher beschrieben.

Beispiel 1:

Teilkristallines Poly-L-lactid (PLLA) mit einer Glasatemperatur von 63 °C, einer
10 Schmelztemperatur von 181 °C und einem mittleren Molekulargewicht von 148.000 g/mol
(Hersteller: Böhrringer Ingelheim, Germany) wurde in Dichlormethan (FLUKA, Germany;
chromatogrphierein) gelöst. Die Konzentration des Polymers in der Lösung betrug 4,4 Gew.-%.

Die Dosierungsgeschwindigkeit der Lösung zur Austrittskanüle, die einen inneren Durchmesser
15 von 0,5 mm besaß, wurde variiert zwischen 0,3 und 2 cm³/s. Die Temperatur der Lösung war
auf 25 °C eingestellt.

Die Abstände zwischen Kanülenspitze und Gegenelektroden lagen zwischen 10 und 20 cm, die
Arbeitsspannung war auf 35 kV eingestellt.

20

Bei dem Spinnprozeß entstanden je nach Dosiergeschwindigkeit poröse Fasern mit
Durchmessern von 100 nm bis 4 µm. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM;
Gerät : CamScan 4) zeigen einheitlich geformte Fasern, wie sie in Fig. 1 dargestellt sind, die bei
höherer REM-Auflösung die durchgängige, offene poröse Struktur erkennen lassen (Fig. 2).

25 Sowohl die in Spinnrichtung orientierten ellipsoiden Porenöffnungen, mit Porenweiten von 100
bis 400 nm in Richtung der Faserachsen und 20 bis 200 nm quer zur Faserrichtung, als auch
polarisationsmikroskopische Untersuchungen (Mikroskop Zeiss MBO 50 einschließlich
drehbarem Polarisator) an den Fasern weisen auf eine erhebliche Anisotropie der auf diese
Weise hergestellten porösen Fasermaterialien hin.

30

Die BET-Oberflächen dieser porösen Fasern lagen zwischen 200 und 800 m²/g, eine

Berechnung der Oberfläche aus den REM-Aufnahmen ergab sogar Oberflächen bis zu $1.500 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die REM-Aufnahme Fig. 3 zeigt eine poröse PLLA-Faser, die mit einer Dosiergeschwindigkeit der Lösung von $0,8 \text{ cm}^3/\text{s}$ hergestellt wurde. Die BET-Oberfläche dieser Faser wurde mit $650 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen, der aus der REM-Aufnahme errechnete Wert lag bei $1.200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Beispiel 2:

10 Ein aromatisches Polyurethan (Tecoflex™, Hersteller: Thermetics, USA) mit der mittleren Molmasse von 180.000 g/mol wurde zu 6 Gew-% in Aceton (FLUKA, Germany; chromatographierein) gelöst. Die Temperatur der Lösung war auf 23°C eingestellt.

Die Bedingungen der elektrostatische Verspinnung entsprachen denen des Beispiels 1. Es wurden ebenfalls anisotrope, poröse Fäden mit Durchmessern von 120 nm bis $4 \text{ }\mu\text{m}$ erhalten, deren BET-Oberfläche zwischen 150 und $600 \text{ m}^2/\text{g}$ lagen.

Die REM-Aufnahme Fig. 4 zeigt solchen Polyurethan-Fäden, die bei einer Dosierung von $1,2 \text{ cm}^3/\text{s}$ erhalten wurden (BET : $490 \text{ m}^2/\text{g}$).

20

Beispiel 3:

Eine 13 Gew-%ige Lösung von Polycarbonat mit einem mittleren Molekulargewicht von 230.000 g/mol in Dichlormethan gemäß Beispiel 1 wurde bei einer Zulauftemperatur von 20°C mit einer Dosiergeschwindigkeit von $1,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ elektrostatisch versponnen. Die elektrische Feldstärke betrug 30 kV/m .

25

Fig. 5 zeigt eine auf diese Weise hergestellte Faser, deren Poren durch deutlich kleinere Durchmesser gekennzeichnet sind. Die Porosität der Fasern betrug $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Anhand von Berechnungen, die mit den Poren- und Fadenabmessungen gemäß der REM-Aufnahme durchgeführt wurden, muß von mindestens bis in den Fadenkern reichenden Poren ausgegangen werden.

30

Nach dem gleichen erfindungsgemäßen Verfahren und unter denselben Bedingungen wurde eine Lösung von 7,5 Gew-% Polyvinylcabazol in Dichlormethan zu Fäden verarbeitet. Die Ergebnisse entsprachen denen der Polycarbonat-Verspinnung.

- 5 Das nachfolgende Beispiel beschreibt exemplarisch die Herstellung von ultradünnen porösen Fasern aus Blends von wasserunlöslichen und wasserlöslichen Polymeren.

Beispiel 4:

- 10 Ataktisches, amorphes Poly-D,L-lactid (PDLLA) mit einem mittleren Molekulargewicht von 54.000 g/mol und einer Glas temperatur von 52 °C (Hersteller : Böhlinger Ingelheim, Germany) und Polyvinylpyrrolidon mit einem mittleren Molekulargewicht von 360.000 g/mol (Typ K90; FLUKA, Germany) wurden in den Massenverhältnissen 5:1, 1:1 und 1:5 in Dichlormethan gelöst. Die Konzentrationen der Polymermischungen in Dichlormethan lagen zwischen 2 und 5
15 Gew-%.

Bei einem Elektrodenabstand von 23 cm wurde eine Arbeitsspannung von 40 kV eingestellt. Die Dosierungsgeschwindigkeiten betrugen 0,5 bis 2 cm³/s.

- 20 Es wurden Fäden mit Durchmessern von 80 nm bis 4 µm erhalten, die im REM keinerlei Porösität erkennen ließen.

- Durch Behandlung der auf diese Weise hergestellten Fasern oder der daraus gefertigten Vliese
25 mit Wasser unter Zimmertemperatur läßt sich das wasserlösliche Polyvinylpyrrolidon (PVP) vollständig herauslösen. Bereits nach 15 Minuten Einwirkung von Ultraschall war die Entfernung von PVP vollständig.

- Die Abbildung Fig. 6 zeigt beispielhaft die REM-Aufnahme einer auf diese Weise hergestellten,
30 porösen Faser aus einem Gemisch von PVP:PDLLA = 5:1, dessen BET-Oberfläche mit 315 m²/g gemessen wurde.

In der Reihenfolge der PVP-PDLLA-Verhältnisse 1:1 und 1:5 wurden abnehmende Porositäten erhalten mit BET-Oberflächen von 210 m²/g und 170 m²/g.

Die erfindungsgemäß hergestellten porösen Fäden lassen sich regellos knäufelförmig abscheiden.

- 5 Bei geeigneter Geometrie der Gegenelektrode sind auch flächige oder bandförmige Anordnungen der Spinnfasern herstellbar.

Anwendungsbeispiel 1:

- 10 Poröse, knäufelförmig angeordnete Spinnfasern gemäß Beispiel 1 wurden in eine zylindrische Aluminiumform mit einem Durchmesser von 20 mm, Randhöhe ebenfalls 20 mm, flächendeckend eingefüllt und von Hand zusammengepreßt, so daß eine Schichthöhe von 5 mm entstand. Anschließend wurden mit einem paßgerechten Aluminiumkolben die eingetragenen porösen Fasern bei 50 °C über einen Zeitraum von 15 Minuten mit einer Druckkraft von 30 kp verdichtet.

- 15 Hierdurch entstanden flache, runde Preßkörper mit Schichtdicken von 200 bis 600 µm, deren BET-Oberflächen um nicht mehr als 15 % unter den BET-Oberflächen der eingesetzten Fasern lagen.

- 20 Die im Beispiel 1 beschriebene, mit einer Dosiergeschwindigkeit von 0,8 cm³/s hergestellte, poröse Faser wurde auf die oben beschriebene Weise in mehreren Stufen verpreßt und in der letzten Phase mit einer Anpreßkraft von 60 kp über einen Zeitraum von 60 Minuten bei 50 °C verdichtet. Es entstand ein Preßkörper von 1,2 mm Dicke mit einer BET-Oberfläche von 380 m²/g.

- 25 Die Benetzbarkeit der Preßkörper mit Wasser war durchschnittlich, die Kontaktwinkel lagen zwischen 45 und 58 Grad.

- Die auf diese Weise hergestellte Platte wurde als Ad- und Absorptionsmittel in einer Labornutsche mit dichten Verschuß zwischen Füllzylinder und der darunter liegenden Glasfritte
30 verwendet. Aus einer Menge von 100 ml einer 0,1 % Zuckerlösung wurde der Zucker in einem

einmaligen Durchlaug vollständig von der aus den erfindungsgemäßen porösen Fasern hergestellten Sorptionsschicht zurückgehalten.

Anwendungsbeispiel 2:

- 5 Die gemäß Beispiel 2 hergestellten knäuförmig vorliegenden, porösen Fasern wurden in einem Mikrowellenplasma und Einwirkung von eines Argon/Sauerstoffgemischs aktiviert.

Das verwendete Gerät, Hexagon, wurde von der Firma Technics Plasma, Germany, bezogen. Die Mikrowellenleistung war auf 300 W eingestellt, der Systemdruck betrug 0,02 bar und die
10 beiden Gasen wurden über ein definiertes Leck zu je $4 \cdot 10^{-3}$ Normalliter/min kontinuierlich zudosiert. Die porösen Fäden waren in der Plasmaanlage in einer waagrecht angeordneten, aus Glas gefertigten, zylindrischen und einseitig offenen Drehtrommel ($n=20$ Umdrehungen/Minute) eingebracht.

- 15 Nach der Plasmabehandlung wurden die aktivierten porösen Fäden in eine wäßrige Lösung von 5 Gew-% Hydroxyethyl-methacrylat (Hersteller : Röhm, Germany) eingerührt und nach einer Einwirkungsdauer von 15 Minuten abfiltriert und unter Wasserstrahlvakuum bei 50 °C über 24 Stunden getrocknet.

- 20 Anschließend wurden die auf die oben dargelegte Weise behandelten Fasern unter mehrfachem Wenden mit UV-Strahlen behandelt. Als UV-Quelle diente eine Anordnung aus 4 Ultra-Vitalux-Strahler (Hersteller: Osram, Germany). Die Dauer der Strahlenexposition betrug 30 Minuten, der mittlere Abstand zur Quelle 20 cm.

- 25 Da sich nach anschließendem Wässern der Fasern im Filtrat kein freies Hydroxyethyl-methacrylat nachweisen ließ (Erfassungsgrenze : 200 ppm im Wasser), konnte von einer nahezu vollständigen chemischen Bindung des Hydroxyethylmethacrylats auf der Oberfläche der porösen Fasern ausgegangen werden.

- 30 Die daraus hergestellten Preßkörper gemäß Anwendungsbeispiel 1 hatten eine BET-Oberfläche von $680 \text{ m}^2/\text{g}$ und waren durch eine sehr gute Benetzbarkeit mit Wasser gekennzeichnet.

In Zusammenarbeit mit der Universität Münster, Institut für Physiologische Chemie, Germany, wurden die aus Anwendungsbeispiel 1 und 2 erhaltenen Preßkörper auf ihr Verhalten gegenüber lebenden Zellen untersucht. Hierzu wurden die Proben mit humanen Nabelschnur-Endothelzellen (HUVEC) geimpft und anschließend ihr Wachstumsverhalten untersucht.

5

Während die Proben, appliziert in 24well Mikrotiterplatten (Nunc, Dänemark), gemäß Anwendungsbeispiel 1 nach 5 Tagen (37 °C, 37 Vol-% CO₂ in der sterilen Raumluft) eine HUVEC-Zellzahl von 22.000 bis 30.000 pro Kavität zeigten, wurden unter gleichen Bedingungen mit Proben der Preßlinge gemäß Anwendungsbeispiel 2 Endothelzellen-Zahlen
10 von 45.000 bis 60.000 pro Kavität erreicht.

Es erwies sich weiterhin, daß bei Proben des Anwendungsbeispiels 2 weder eine DNA-Aktivierung, noch die m-RNA-Synthese oder die Expressierung von zelltypischen Proteinen verringert, verändert oder degeneriert werden. Durch das in Anwendungsbeispiel 2 beschriebene
15 Verfahren, lassen sich aus den erfindungsgemäß hergestellten porösen Fasern zell- und gewebeverträgliche Biomaterialien herstellen.

Anwendungsbeispiel 3:

- 20 Fasermaterialien gemäß Beispiel 2 und 3 wurden zu Fäden ähnlich dem klassischen Spinnprozeß gedreht und verdichtet, wofür die Fasern leicht angefeuchtet wurden. Es wurde wollfaserähnliches Fadenmaterial erhalten, mit einer Fadenstärke von 0,3 bis 0,4 mm. Nach dem Trocknen weiteten sich die Fäden auf 0,6 bis 1 mm Fadenstärke auf.
- 25 Dieses Fadenmaterial aus den erfindungsgemäßen porösen Primärfasern lassen sich aufspulen und konnten labormäßig zu einfachen Geweben verarbeitet werden.

Die Verwendung von Klebern, Bindern und Festigkeit unterstützenden Vernetzern für oberflächenaktivierte Fasern (Anwendungsbeispiel 2) verbessern sowohl die Verarbeitbarkeit
30 der Fasermaterialien, gewonnen aus den erfindungsgemäßen Primärfaser, und ihre Reißfestigkeit.

Die auf diese Weise hergestellten Gewebe eignen sich insbesondere zur Herstellung von hochporösen Katalysatorträgern, Wärmeisulationsmaterialien, Absorbieren und Filter, als Gerüstmaterial im Tissue Engineering und für die Blutgefäß- sowie Knochenimplantologie. Die hohen Porositäten fördern die Vaskularisierung, unterstützen sowohl die Zellversorgung mit Nährstoffen als auch die Entsorgung von Stoffwechselprodukten und bieten Vorteile für die Zelldifferenzierung sowie Osseofikation und Gewebeintegration.

Anwendungsbeispiel 4:

10 Fasern gemäß der Beispiele 1 und 3 wurden in einer Plasmaanlage (Hersteller : Eltro, Baesweiler, Germany), in einer rotierenden Glastrommel gemäß Anwendungsbeispiel 2, bei einem Druck von 15 Pa, einer Mikrowellenleistung von 2 kW und 2,45 GHz, einer Pulsdauer von 500 µs und Periodendauer von 2 s einer mit Nickelcarbonyl (FLUKA) beaufschlagten Argonatmosphäre ausgesetzt. Hierzu strömte Argon mit 5 l/h über ein auf 40 °C erwärmtes Nickel-tetracarbonyl. Die Zuführungsleitungen zur Plasmakammer waren auf 100 °C thermostatisiert, um Abscheidungen von Ni(CO)₄ auszuschließen.

Nach einer Behandlungsdauer von bereits 10 Minuten waren die Fäden durch Abscheidung von feinstem metallischen Nickel vollständig geschwärzt.

20

Die auf diese Weise behandelten porösen Faden wurden gemäß Anwendungsbeispiel 1 zu Platten von 1 mm Dicke verpreßt und in quadratische Teile von 5 mm Kantenlänge zerschnitten. Anschließend wurden sie über 3 Stunden bei 50 °C in einem thermostatisierten Glasrohr mit Wasserstoff nachreduziert. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs betrug 10 l/h.

25

Anschließend wurde bei gleichbleibender Temperatur Ethylen mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/h zugemischt. Es fand eine vollständige Hydrierung des Ethylens zu Ethan statt.

Patentansprüche:

1. Poröse Fasern aus polymeren Materialien,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Fasern einen Durchmesser von 20 bis 4000 nm und Poren in Form von mindestens
bis zum Faserkern reichenden und/oder durch die Faser reichenden Kanälen aufweisen.
2. Poröse Fasern nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Fasern eine Oberfläche von über 100 m²/g aufweisen.
3. Poröse Fasern nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass als polymeres Material ein Homopolymer, Copolymer oder Polymerblend eingesetzt
15 wird.
4. Poröse Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass als polymeres Material Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polysulfon, Polylactide,
20 Polycarbonat, Polyvinylcarbazol, Polyurethane, Polymethacrylate, PVC, Polyamide,
Polyacrylate, Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polysaccharide
und/oder lösliche Cellulosepolymere eingesetzt werden.
5. Poröse Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass als polymeres Material mindestens ein wasserlösliches und mindestens ein
wasserunlösliches Polymer eingesetzt wird.
6. Poröse Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass poröse Fasern einer Oberflächenmodifizierung durch ein Niedertemperaturplasma oder

chemische Reagenzien unterzogen werden.

7. Verfahren zur Herstellung von porösen Fasern aus polymeren Materialien,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass eine 5 bis 20 Gew.-%-Lösung mindestens eines Polymeren in einem leicht
verdampfenden organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch mittels Elektrosponning bei
einem elektrischen Feld über 10^5 V/m versponnen wird, wobei die resultierende Faser einen
Durchmesser von 20 bis 4000 nm und Poren in Form von mindestens bis zum Faserkern
reichenden und/oder durch die Faser reichenden Kanälen aufweist.

10

8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,

dass ein oder mehrere wasserlösliche und ein oder mehrere wasserunlösliche Polymere
eingesetzt werden.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,

dass das organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ein Theta-Lösungsmittel für
das polymere Material ist.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Lösung des mindestens einen Polymeren im Theta-Zustand ist oder diesen während
des Elektrosponning durchläuft.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,

dass die porösen Fasern einer Oberflächenmodifizierung durch ein Niedertemperaturplasma
oder chemische Reagenzien unterzogen werden.

30

12. Verwendung der porösen Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Träger für

pharmazeutisch wirksame Agenzien.

13. Verwendung der porösen Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Träger für Katalysatoren.

5

14. Verwendung der porösen Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als verstärkende Composit-Komponente in polymeren Werkstoffen.

10 15. Verwendung der porösen Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Ad- und Absorptionsmittel.

16. Verwendung der porösen Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Gerüstmaterial für Zell- und Gewebekulturen.

Abbildungen zu den porösen Spinnfasern (REM-Aufnahmen):

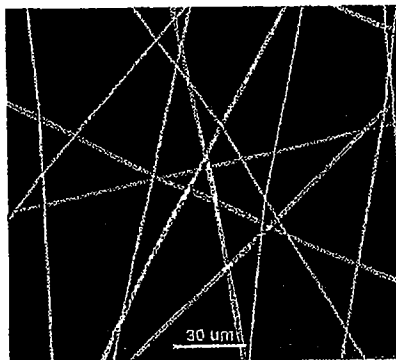


Fig. 1

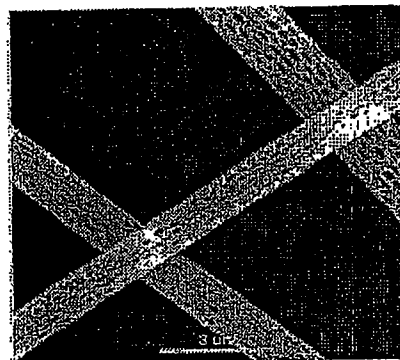


Fig. 2

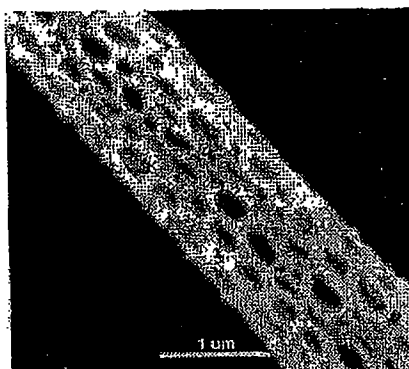


Fig. 3

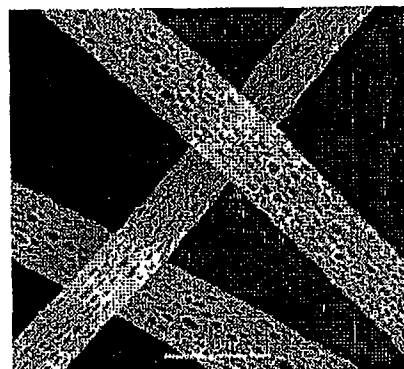


Fig. 4

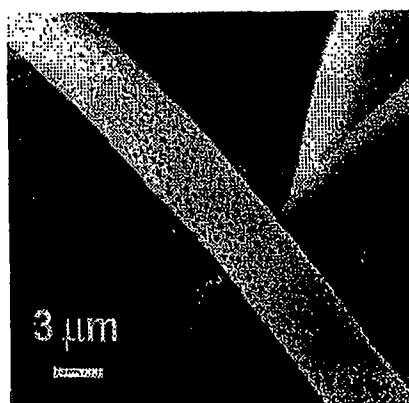


Fig. 5

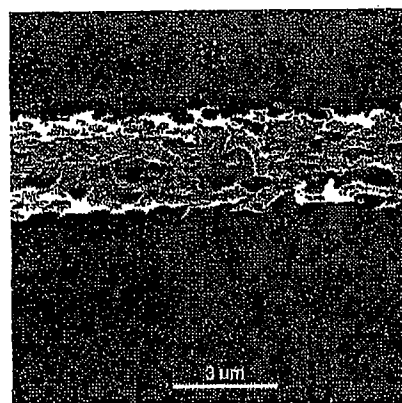


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/IL 01/09236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 D01D5/247 D01D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 25 34 935 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 19 February 1976 (1976-02-19) the whole document	1-4, 7, 9, 10, 12, 13, 15 6, 11, 14, 16
Y	---	
X	DE 20 32 072 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 5 January 1972 (1972-01-05) the whole document	1-4, 7, 9, 10
P, Y	WO 01 09414 A (AVERDUNG JOHANNES ;DROESCHER MICHAEL (DE); GREINER ANDREAS (DE); C) 8 February 2001 (2001-02-08) the whole document & DE 100 23 456 A 1 February 2001 (2001-02-01) cited in the application ---	6, 11, 14, 16
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2001

Date of mailing of the international search report

28/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/JP 01/09236

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DOSHI J ET AL: "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers" JOURNAL OF ELECTROSTATICS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 35, no. 2, 1 August 1995 (1995-08-01), pages 151-160, XP004040895 ISSN: 0304-3886 page 159, line 1 - line 12 -----</p>	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
P. 01/09236

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2534935	A	19-02-1976	GB 1527592 A CA 1090071 A1 DE 2534935 A1 FR 2281448 A1 IT 1044659 B JP 1327858 C JP 51040476 A JP 60043981 B SE 423489 B SE 7508781 A US 4878908 A US 4044404 A US 4043331 A	04-10-1978 25-11-1980 19-02-1976 05-03-1976 21-04-1980 30-07-1986 05-04-1976 01-10-1985 10-05-1982 06-02-1976 07-11-1989 30-08-1977 23-08-1977
DE 2032072	A	05-01-1972	DE 2032072 A1 CA 937827 A1 CH 537205 A FR 2100056 A5 GB 1346231 A JP 53028548 B NL 7108974 A ,B, US 4069026 A US 4143196 A	05-01-1972 04-12-1973 31-05-1973 17-03-1972 06-02-1974 15-08-1978 31-12-1971 17-01-1978 06-03-1979
WO 0109414	A	08-02-2001	DE 10023456 A1 WO 0109414 A1	01-02-2001 08-02-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen
P 01/09236

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D01D5/247 D01D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 25 34 935 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 19. Februar 1976 (1976-02-19)	1-4,7,9, 10,12, 13,15
Y	das ganze Dokument	6,11,14, 16
X	DE 20 32 072 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 5. Januar 1972 (1972-01-05)	1-4,7,9, 10
P,Y	WO 01 09414 A (AVERDUNG JOHANNES ;DROESCHER MICHAEL (DE); GREINER ANDREAS (DE); C) 8. Februar 2001 (2001-02-08) das ganze Dokument & DE 100 23 456 A 1. Februar 2001 (2001-02-01) in der Anmeldung erwähnt	6,11,14, 16

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Dezember 2001

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

28/12/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen
 P. 01/09236

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	<p>DOSHI J ET AL: "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers"</p> <p>JOURNAL OF ELECTROSTATICS, ELSEVIER</p> <p>SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL,</p> <p>Bd. 35, Nr. 2,</p> <p>1. August 1995 (1995-08-01), Seiten 151-160, XP004040895</p> <p>ISSN: 0304-3886</p> <p>Seite 159, Zeile 1 - Zeile 12</p> <p>-----</p>	14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte les Akdenzelchen

Pf 01/09236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2534935 A	19-02-1976	GB 1527592 A CA 1090071 A1 DE 2534935 A1 FR 2281448 A1 IT 1044659 B JP 1327858 C JP 51040476 A JP 60043981 B SE 423489 B SE 7508781 A US 4878908 A US 4044404 A US 4043331 A	04-10-1978 25-11-1980 19-02-1976 05-03-1976 21-04-1980 30-07-1986 05-04-1976 01-10-1985 10-05-1982 06-02-1976 07-11-1989 30-08-1977 23-08-1977
DE 2032072 A	05-01-1972	DE 2032072 A1 CA 937827 A1 CH 537205 A FR 2100056 A5 GB 1346231 A JP 53028548 B NL 7108974 A ,B, US 4069026 A US 4143196 A	05-01-1972 04-12-1973 31-05-1973 17-03-1972 06-02-1974 15-08-1978 31-12-1971 17-01-1978 06-03-1979
WO 0109414 A	08-02-2001	DE 10023456 A1 WO 0109414 A1	01-02-2001 08-02-2001